

TiO₂ 첨가가 Mn-Zn Ferrites의 자기적 특성에 미치는 영향

박종원 · 한영호

성균관대학교 재료공학과

이상호

이수세라믹(주)

(1999년 10월 18일 받음, 1999년 11월 3일 최종수정본 받음)

Mn-Zn ferrites에 TiO₂가 첨가될 때 전력손실, 밀도, 초기투자율, 저항, 그리고 미세구조의 변화를 고찰하였다. 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 증가했지만, 초기투자율은 감소하였다. TiO₂의 첨가에 따라 electron hopping을 일으키는 활성화에너지와 전기저항이 증가하였다. 1150 °C에서 소결한 TiO₂를 1.5 wt% 첨가한 시편은 1 MHz, 25 mT, 80 °C에서 83 mW/cm³의 전력손실을 나타내었다. 그러나 1200 °C에서 소결할 때는 과대입성장이 발생하여 같은 측정 조건에서 1168 mW/cm³의 전력손실을 얻었다.

I. 서 론

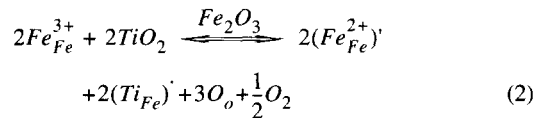
Mn-Zn ferrite는 수 MHz 영역까지 낮은 전력손실과 높은 투자율을 갖기 때문에 고주파 자심 재료로 가장 널리 사용되고 있는 물질이다. Mn-Zn ferrite 코아의 전력손실은 hysteresis loss, eddy current loss, residual loss로 구성되어 있으며 다음 식으로 표시된다[1].

$$P_L = K_h B^2 f + K_e B^2 f^2 d^2 / \rho + P_R \quad (1)$$

K_h 와 K_e 는 상수이며 B 는 자기유도(magnetic induction), f 는 주파수, d 는 자속이 통과하는 단면적으로서 다결정 소결체에서는 결정립의 크기(grain size)와 직접적인 관련이 있다. ρ 는 절연저항을 나타내며, P_R 은 residual loss이다. Hysteresis loss는 가해진 자장에 의해서 자화될 때 지구력의 이동이 방해받아서 생기는 손실이며 eddy current loss는 자속의 변화에 의해서 생기는 와전류에 의한 손실이다. 마지막으로 residual loss는 전체 전력손실중에서 hysteresis loss와 eddy current loss를 뺀 값으로서 손실 기구는 정확하게 이해되고 있지 않다.

Mn-Zn ferrite가 고주파수에서 낮은 전력손실을 얻기 위해서는 작동온도에서 최소의 전력손실을 갖는 화학 조성을 선택해야 하며, 공정면에서 미세구조의 제어를 통해 작은 결정립(grain)을 갖도록 해야 한다[2]. 동시에 CaO, SiO₂ 등의 산화물 첨가제를 넣어 입계에 고저항층을 형성 시킴으로써 eddy current loss를 효과적으로 감소시켜야 한다[3]. 그리고 TiO₂, SnO₂ 등의 금속 4가 이온을 격자

내에 치환하여 electron hopping에 의한 전기 전도도를 억제하는 방법이 시도되고있다[4]. Ti⁴⁺ 이온은 Mn-Zn ferrites에 첨가되어 다음과 같이 ferrous ion의 농도를 변화시키며 스피넬 격자에 용해되어 고용체를 형성한다.



여기에서 Fe_{Fe}^{2+} 이온은 Fe_{Fe}^{3+} 상태에서 환원되었기 때문에 -1의 유효전하를, octahedral 자리에 치환된 Ti⁴⁺ 이온은 +1의 유효전하를 갖게 된다. TiO₂는 전기전도에 참여하는 ferrous ion의 농도를 증가시키지만 Ti⁴⁺와 Fe²⁺가 유효전하에 의한 결합(association)으로 ferrous ion이 전기 전도에 참여하는 것을 억제하기 때문에 전기전도도가 감소하게 된다[5]. 본 연구에서는 Ti⁴⁺ 이온을 Mn-Zn ferrite에 첨가하여 전기·자기적 물성의 변화와 전기전도도, 소결효과 등을 관찰하였다.

II. 실험방법

고주파 저손실재료의 기본특성을 만족시키는 조성인 52 mol% Fe₂O₃, 38 mol% MnO, 10 mol% ZnO를 선택하여 칭량한 후 TiO₂를 첨가하여 습식혼합하였다[4]. 기본조성에 시편 A는 TiO₂를 첨가하지 않았으며, 시편 B, C, D는 TiO₂를 각각 0.5 wt%, 1.0 wt%, 1.5 wt%를 혼합과

정에서 첨가하였다. 건조가 끝난 시료를 알루미늄 도가니에 담아 box furnace를 이용하여 1000 °C에서 3시간 동안 하소하였다. 하소된 분말은 planetary mill에서 150 rpm으로 3시간 동안 분쇄하였다. 이때 입계에 고저항층을 형성하는 산화물로 알려진 CaO를 모든 시편에 0.1 wt% 첨가하였으며[3], 액상형태로 PVA(polyvinyl alcohol) 0.7 wt%, PEG(polyethylene glycol) 0.7 wt%를 넣은 후 atomizer 형태의 분무건조기를 이용하여 과립화시켰다. 과립화한 분말에 윤활제로 Zn-stearate를 첨가한 뒤 10 g씩 칭량하여 약 1.5 ton/cm²의 압력으로 성형하여 외경 3 cm, 내경 2 cm, 높이 0.85 cm의 크기를 갖는 toroid 형태의 코어를 만들었다. Binder burnout이 끝난 시편은 분위기 소결로에서 각각 1150, 1200 °C로 소결하였다. 승온 구간에서 800 °C까지는 산소 분압을 0.21 atm으로 유지하였으며, 그 이후의 승온구간과 소결온도에서의 산소분압은 100 ppm으로 유지하였다. 냉각시에는 소결 온도 상태에 있는 양이온의 산화상태를 유지하기 위하여 다음식을 따라서 산소분압을 조절하면서 냉각하였다[6].

$$\log P_{O_2} = A - \frac{14540}{T(K)} \quad (3)$$

위 화학평형식에서 P_{O_2} 는 산소분압, A 는 실험적으로 변화시킬 수 있는 atmosphere parameter, T 는 절대온도를 나타낸다. A 값은 7.8로 고정하여 모든 실험에 적용하였다. 이렇게 소결된 시편들의 전력손실, 밀도, 비저항, 그리고 초기투자율을 측정 하였다. Iwatsu B-H analyzer를 이용하여 1 MHz, 25 mT의 조건에서 온도에 따른 전력손실을 측정하였다. 밀도는 침강법을 이용하여 측정하였고, 초기투자율과 비저항은 Hewlett Packard 4194A Impedance analyzer를 이용하였다. 소결체의 미세구조는 광학현미경을 이용하여 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1 TiO₂ 첨가에 따른 밀도와 미세구조변화

Fig. 1에는 TiO₂ 첨가량을 변화시킨 시편들을 1150 °C에서 소결하여 측정된 밀도값을 나타내었다. TiO₂의 첨가량이 증가할수록 밀도가 뚜렷이 증가함을 관찰할 수 있었다. Bi₂O₃(M.T: 825 °C)와 같은 녹는점이 낮은 첨가제를 포함한 페라이트는 액상소결에 의하여 치밀화가 일어난다고 보고된바 있다[7]. TiO₂의 경우 용점이 매우 높고 소결 온도가 1150 °C로 매우 낮기 때문에 이 때의 밀도 증가는

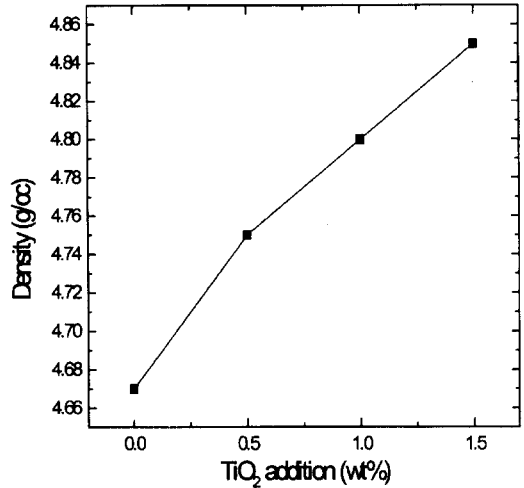


Fig. 1. Dependence of density on various TiO₂ contents (1150 °C sintering).

액상소결로 설명하기는 어렵다. Fig. 2는 TiO₂ 첨가량을 달리하여 1150 °C에서 소결한 시편들의 미세구조를 나타낸 결과이다. TiO₂ 첨가량에 따른 결정립의 크기 변화는 관찰할 수 없으며 비슷한 크기의 결정립을 갖고 있다. 1150 °C의 낮은 온도의 소결에서 TiO₂ 첨가량이 증가할수록 밀도는 증가하였지만, 첨가량에 따른 입성장의 변화는 관찰할 수 없었다. 입성장 없이 밀도가 증가하는 이유는 분명히 설명되지 않지만 소결온도를 높일 때 입성장이 급격히 나타나는 현상은 TiO₂ 첨가가 미세구조와 치밀화에 직접적인 관계가 있는 것으로 사료된다.

3.2 TiO₂ 첨가에 따른 전기저항값 변화

Fig. 3은 TiO₂ 첨가량을 변화시킨 시편을 30 °C~100 °C 범위에서 저항을 측정하여 절대온도의 역수에 도시한 것이다. 모든 시편에서 온도가 증가할수록 저항이 감소하고 있다. 이러한 특성은 세라믹 물질에서 일반적으로 나타나는 전기전도 현상이다. Mn-Zn ferrite에서는 Fe²⁺ 이온과 Fe³⁺ 이온 사이의 전자홀 이동이 열적으로 활성화된(thermally activated) 일종의 확산현상으로서 small polaron hopping 기구에 의한 전도임을 나타낸다[8]. TiO₂가 첨가되지 않은 시편 A는 활성화에너지가 가장 낮고, 시편 B, C로 TiO₂의 첨가량이 증가할수록 활성화에너지가 증가하였다. 그러나 TiO₂를 각각 1.0 wt%, 1.5 wt% 첨가한 시편 C와 D는 비슷한 활성화 에너지 값을 나타냈다. TiO₂의 첨가량이 증가할수록 활성화에너지가 증가하는 것은 Ti⁴⁺ 이온이 B 격자(octahedral site)에 치환되어 Fe²⁺ 이

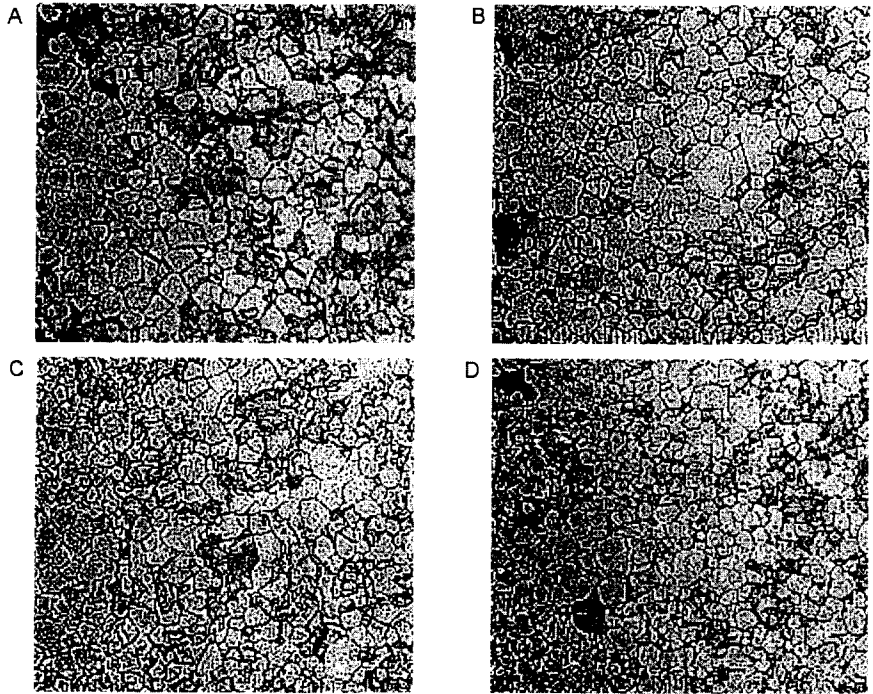


Fig. 2. Microstructure with various TiO₂ contents (1150 °C sintering). A: TiO₂ none, B: TiO₂ 0.5 wt%, C: TiO₂ 1.0 wt%, D: TiO₂ 1.5 wt%.

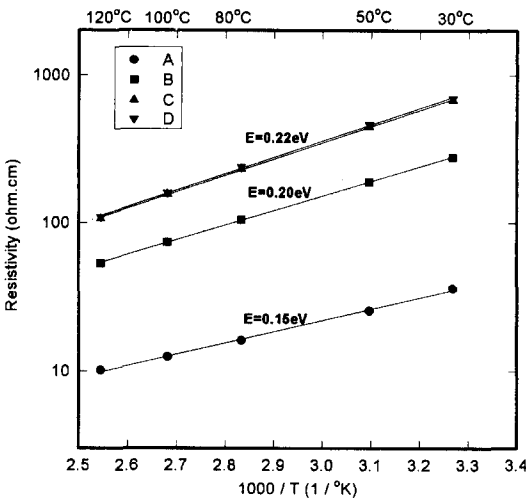


Fig. 3. Resistivity ρ as a function of reciprocal temperature for various TiO₂ contents (1150 °C sintering). A: TiO₂ none, B: TiO₂ 0.5 wt%, C: TiO₂ 1.0 wt %, D: TiO₂ 1.5 wt%.

온과 결합(associate)되어 있어 주된 전하운반자인 Fe²⁺ 이온의 활성을 억제함으로써 전자홀의 이동을 감소시켜서 나타나는 현상으로 사료된다. Ti⁴⁺ 이온이 증가하면 Fe²⁺ 이온이 증가하고 전기전도에 참여하는 전하운반자의 농도

가 증가하여 전기전도도가 증가할 것으로 예상할 수 있다. 그러나 Ti⁴⁺ 이온이 증가할수록 전기저항이 증가하는 것이 나타났는데 이러한 원인은 Ti⁴⁺ 이온이 Mn-Zn ferrite에 첨가되어 전하운반자의 농도를 증가시키는 동시에 mobility를 감소시키기 때문이다[5]. 다시 말하면 Ti⁴⁺ 이온이 첨가될 때 전하운반자 농도의 증가효과 보다는 mobility 감소효과가 크므로 전기전도도가 감소하는 것으로 사료된다.

3.3 초기투자율의 온도의존성

Fig. 4는 1150 °C에서 소결한 시편의 초기투자율을 온도에 따라서 도시한 것이다. 상온에서 TiO₂가 첨가되지 않은 시편 A가 가장 낮은 초기투자율을 나타내고 있으며, TiO₂가 첨가된 시편 B, C, D의 경우 첨가량이 증가할수록 초기투자율이 감소하고 있다. 시편 A가 가장 낮은 상온 초기투자율 값을 갖는 이유는 시편 A의 밀도가 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 시편 B, C, D 보다 매우 낮기 때문이다. TiO₂의 첨가량이 0.5 wt%(B)에서 1.5 wt%(D)로 증가하면 모든 온도 범위에서 초기투자율이 감소하는 것은 Ti⁴⁺ 이온이 불순물로 작용하기 때문이다. 격자내에 존재하는 불순물은 자구의 이동이나 회전을 방해하여 초기투자율을

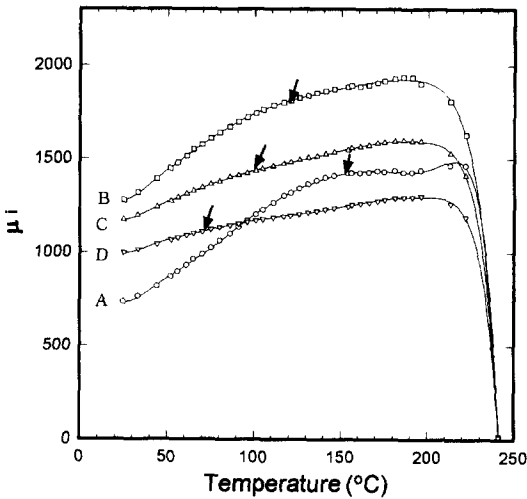


Fig. 4. Initial permeability at 10 kHz as a function of temperature for various TiO₂ content (1150 °C sintering). A: TiO₂ none, B: TiO₂ 0.5 wt%, C: TiO₂ 1.0 wt %, D: TiO₂ 1.5 wt%.

감소시키는 일반적인 현상과 일치한 결과라 하겠다. Inaba 등은 Mn-Zn ferrite에 Nb₂O₅를 첨가하였을 때 첨가되지 않은 경우보다 초기투자율이 감소하는 것을 보고하였으며, 이러한 원인을 Nb이 불순물로 작용하여 자구벽의 이동이나 자구의 회전을 방해하기 때문인 것으로 설명하였다[9].

초기투자율의 제 2 최대치(second peak maximum)가 나타나는 온도(T_{spm})에서 전력손실의 최소가 나타나고, 자기이방성상수(K₁)는 “0”이 된다[10]. 그리고 Fe²⁺ 이온 농도와 T_{spm}은 밀접한 관계를 갖고 있으며 Fe²⁺ 이온의 농도가 증가함에 따라 T_{spm}은 낮아진다고 알려져 있다[10]. 초기투자율 제 2 최대치는 확실히 나타나 있지 않기 때문에 상온부근의 온도 의존성과 100 °C 이상의 온도 의존성이 변곡되는 곳의 온도를 제 2 최대점이라 가정한다면, TiO₂의 첨가량이 증가할수록 T_{spm}이 나타나는 온도가 낮은 온도로 이동하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 B 격자에 존재하는 Fe²⁺ 이온의 농도가 증가하기 때문이라 판단된다. TiO₂ 첨가량과 무관하게 같은 온도에서 큐리온도가 관찰되고 있다. 이러한 현상은 큐리온도가 ZnO 함량이 증가하면 감소하지만, TiO₂의 첨가량과는 무관하기 때문인 것으로 사료되며, Stijntjes 등의 보고와도 잘 일치하는 현상이다[11].

3.4 TiO₂ 첨가에 따른 전력손실 변화

Eq. 1에서 처럼 전력손실중 eddy current loss는 주파수

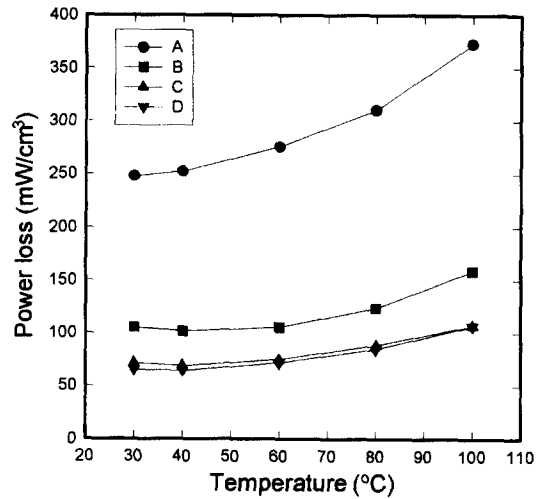


Fig. 5. Effect of various TiO₂ content on power loss at 1 MHz, 25 mT (1150 °C sintering). A: TiO₂ none, B: TiO₂ 0.5 wt%, C: TiO₂ 1.0 wt %, D: TiO₂ 1.5 wt%.

의 제곱에 비례하기 때문에 주파수가 증가함에 따라 eddy current loss의 비중이 증가하게 된다. 고주파에서 전력손실을 낮추기 위해서는 eddy current loss를 낮추어야 하므로 Eq. 1에서 처럼 자속이 통과하는 단면적(d)은 줄이고 전기저항(ρ)은 증가시켜야 한다[10]. Fig. 2에서 TiO₂ 첨가량에 따른 결정립의 크기 변화는 뚜렷이 관찰되지 않았으므로 이 경우 전력손실은 각 시편의 전기저항에 크게 의존한다고 사료된다. Fig. 5에 1 MHz, 25 mT의 측정조건에서 온도에 따른 전력손실 값을 나타내었다. TiO₂를 첨가하지 않은 시편 A는 가장 높은 전력손실값을 나타냈다. 시편 B, C, D는 TiO₂를 각각 0.5 wt%, 1.0 wt%, 1.5 wt% 첨가한 시편으로서 TiO₂의 첨가량이 증가할수록 전력손실이 감소하고 있으며, 시편 C와 D는 전력손실의 차이가 구별되지 않고 있다. 이러한 현상은 Fig. 3에 나타난 절연저항이 시편 C와 D에서 거의 같은 값을 갖는 결과와 매우 밀접한 상관관계가 있는 것으로 보인다.

Fig. 6은 25 mT의 조건에서 주파수당 전력손실 값(P_l/f)을 주파수의 함수로 도시한 것이다. Eq. 1을 작동주파수 f로 나누면 P_l/f는 주파수의 1차 함수가 된다. 여기서 상수항은 y 절편으로서 매 주파수당 hysteresis loss 값을, 일차항은 매 주파수당 eddy current loss 값을 각각 나타낸다. 측정된 점들이 직선에서 많이 벗어나지 않고 TiO₂의 첨가량이 증가할수록 y 절편 값이 감소하고, 기울기가 감소하였다. 본실험에 사용한 시편에서 전력손실의 감소는 hysteresis loss와 eddy current loss의 감소에 의한 것

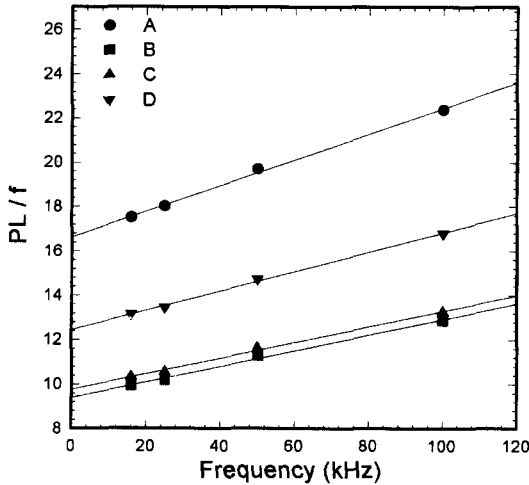


Fig. 6. Dependence of power loss/frequency on frequency for various TiO₂ content at 200 mT induction (1150 °C sintering). A: TiO₂ none, B: TiO₂ 0.5 wt%, C: TiO₂ 1.0 wt %, D: TiO₂ 1.5 wt%.

으로 판단된다. 시편 A의 경우 hysteresis loss가 큰 반면 시편 B, C, D는 시편 A에 비해서 낮은 hysteresis loss를 갖고 있다. 이러한 원인은 시편 A의 밀도값이 4.67 g/cm³로 매우 낮기 때문이다. 그러나 4.75 g/cm³ 이상의 밀도를 갖는 시편 B, C, D의 hysteresis loss는 비슷한 값을 나타냈다. hysteresis loss를 줄이기 위해서는 기공(pore), 선결함(dislocation), 불순물(impurity)이 없는 균일한 크기의 미세구조를 가져야 한다는 일반적 견해와 일치한다[12]. 다시 말하면 밀도가 높은 소결체를 통해서 hysteresis loss의 감소가 가능한 것이다. TiO₂를 첨가하지 않은 시편 A의 전력손실이 TiO₂를 첨가한 시편 B, C, D 보다 높은 것은 밀도가 낮아 hysteresis loss가 크고 전기저항이 낮아 eddy current loss가 크기 때문인 것으로 보인다. 시편 B와 C의 경우에는 시편 C가 낮은 전력손실을 보이고 있는 것은 절연저항에 의한 eddy current loss의 감소 효과라고 사료된다. 시편 C와 D에서 아주 비슷한 값의 전력손실을 나타내고 있는 것은 전기 저항이 거의 같고, 미세구조상에서 결정립에 큰 차이가 없기 때문인 것으로 사료된다.

3.5 전력손실의 소결온도 의존성

Table I은 시편 C, D를 1150 °C와 1200 °C에서 소결하여 소결온도에 따른 밀도, 직류저항, 초기투자율을 나타낸 것이다. 시편 C-1과 D-1은 시편 C, D와 동일한 조성으로 1200 °C에서 소결했기 때문에 구분하였다.

Table I. Density, resistivity and initial permeability with different sintering temperature for sample C and D.

소결온도	1150 °C		1200 °C	
시편	C	D	C-1	D-1
밀도 (g/cm ³)	4.8	4.85	4.84	4.85
저항 (Ωcm)	679	703	836	861
초기투자율	1197	1000	1535	1210

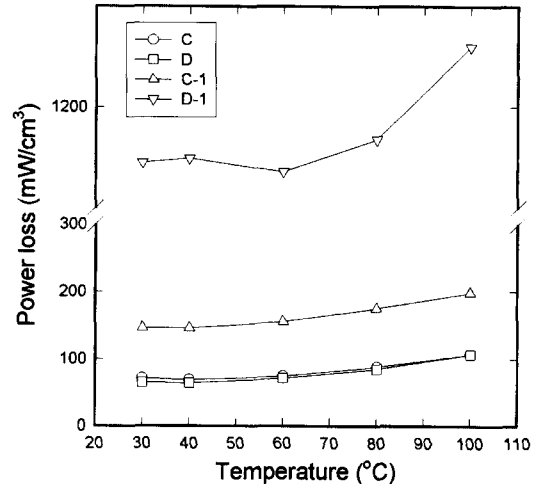


Fig. 7. Effect of sintering temperature on power loss for sample C and D at 1 MHz, 25 mT. C: TiO₂ 1.0 wt%, D: TiO₂ 1.5 wt% (1150 °C sintering), C-1: TiO₂ 1.0 wt%, D-1: TiO₂ 1.5 wt% (1200 °C sintering).

Fig. 7은 1 MHz, 25 mT에서 소결온도에 따른 전력손실의 변화를 나타냈다. 시편 C, D 모두 소결온도가 1150 °C에서 1200 °C로 증가할 때 전력손실이 증가하였다. 소결온도가 증가했을 때 시편 C, D 모두 초기투자율이 증가하고 저항도 증가되는 것이 관찰되었다. 소결온도가 높아질 때 저항이 증가하여 eddy current loss가 감소하고 전력손실이 감소할 것이다. 그러나 1 MHz, 25 mT에서 소결온도가 증가했을 때 시편 C, D 모두 전력손실이 증가했다. 이러한 원인은 1200 °C에서 소결한 시편의 미세구조를 나타낸 Fig. 8로부터 알 수 있다. 1200 °C에서 소결한 시편들은 비정상 입자성장이 관찰되고 있다. 낮은 전력손실을 얻기 위해서 미세구조는 가능한 작고 균일한 분포를 갖는 결정립을 만들어야 한다. 만약 큰 결정립이 존재하면, 자구벽이 차지하는 비율이 커져서 eddy current loss뿐만 아니라 hysteresis loss도 증가하고 초기투자율도 증가한다. 결정립이 불균일한 크기로 분포하고 결정립사이의 조성이 불균일하면 각각의 결정립 사이의 투자율이 다르기 때문

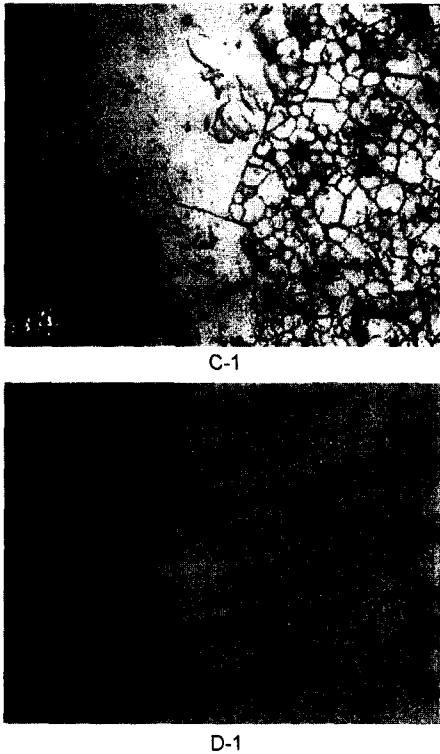


Fig. 8. Microstructure of 1200 °C sintered sample C-1 and D-1. C-1: TiO₂ 1.0 wt%, D-1: TiO₂ 1.5 wt%.

에 각각의 결정립에서 자속분포가 불균일해지고, 자속의 불균일 분포는 전체 전력손실을 증가시킨다[13]. 따라서 시편 D-1의 경우 1200 °C에서 과대 입성장이 발생하여 높은 전력손실이 나타난 것으로 사료된다.

IV. 결 론

1. 상대적으로 낮은 소결온도(1150 °C)에서 TiO₂의 첨가는 밀도증가에 크게 기여하였다.

2. Ti⁴⁺ 이온은 스피넬 구조내의 octahedral site에 치환되어 ferrous 이온농도를 증가시킬 뿐만 아니라, 활성화에너지를 증가시키며 전기저항을 증가시켰다.

3. TiO₂의 첨가는 투자율의 second peak maximum을 낮은 온도쪽으로 이동시키며, 그 첨가량이 증가할수록 초기투자율이 감소하였다.

4. 1.0 wt% TiO₂의 첨가를 통하여 1 MHz, 25 mT, 80 °C에서 83 mW/cm³의 전력손실을 얻었다.

5. TiO₂를 각각 1.0 wt%, 1.5 wt% 첨가한 시편 C, D를 1150 °C에서 소결했을 때는 낮은 전력손실을 갖는 반면에 1200 °C에서 소결했을 때는 과대입성장이 발생하여 전력손실이 증가하였다.

참 고 문 헌

- [1] E. Otsuki, S. Yamatda, T. Otsuki, K. Shoji, and T. Sato, J. Appl. Phys., **69**(8), 5942(1991).
- [2] E. Otsuki, Ferrites (ICF-6), 59(1992).
- [3] T. Mochizuki, Ferrites(ICF-6), 53(1992).
- [4] E. Ross, Advances in Ferrites (ICF-5), **1**, 129(1989).
- [5] 김병호, 김경용, 페라이트, 성문각(1995) pp. 82-83.
- [6] R. Morineau, and M. Paulus, Transactions on Magnetics, **11**(5), 1312-1314(1975).
- [7] H. T. Kim, H. B. Im, IEEE Trans. Magn., **18**(6), 1541(1982).
- [8] M. I. Klinger, A. A. Samokhvalov, Phys. Stat. Sol. (b), **79**, 9(1977).
- [9] H. Inaba, T. Abe, Y. Kitano, and J. Shimomura, J. Magn. Magn. Mater., **133**, 487(1994).
- [10] Clive R. Hendricks, Vasantha W. R. Amarakoon, Dan Sullivan, Ceramic Bull., **70**(5), 817(1991).
- [11] T. G. Stijntjes, J. Klerk, and A. Broese van Groenou, Philips Res. Repts, **25**, 95(1970).
- [12] G. W. Stijntjes, J. J. Roelofsma, Advances in Ceramics (ICF-4), **16**, 493(1984).
- [13] K. Ishino, and Y. Narumiya, Ceramic Bull., **66**(10), 1469(1987).

The Effect of TiO_2 Addition on the Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrites

J. W. Park and Y. H. Han

Department of Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

S. H. Lee

ISU Ceramic, Wonju, 220-800, Korea

(Received 18 October 1999, in final form 3 November 1999)

The effect of TiO_2 addition has been studied on the power loss, density, initial permeability, resistivity, and microstructure of Mn-Zn ferrites. TiO_2 addition increased the density of sintered body and decreased of the initial permeability. Activation energy for electron hopping as well as electrical resistivity increased with TiO_2 addition. The toroidal core sintered at 1150 °C with 1.5 wt% of TiO_2 demonstrated the power loss of 83 mW/cm³ at 1 MHz, 25 mT, 80 °C. However, the same specimen sintered at 1200 °C lead to the power loss, 1168 mW/cm³ at 1 MHz, 25 mT, 80 °C and developed an exaggerated grain growth.